

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-110414

(P2001-110414A)

(43) 公開日 平成13年4月20日 (2001.4.20)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

FI

テマコード(参考)

H01M 4/58
10/40

H01M 4/58
10/40

5H003
Z 5H029

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全7頁)

(21) 出願番号 特願平11-282445

(22) 出願日 平成11年10月4日 (1999.10.4)

(71) 出願人 000004226

日本電信電話株式会社

東京都千代田区大手町二丁目3番1号

(72) 発明者 高橋 雅也

東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日

本電信電話株式会社内

(72) 発明者 島島 真一

東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日

本電信電話株式会社内

(74) 代理人 100082717

弁理士 雨宮 正季

最終頁に続く

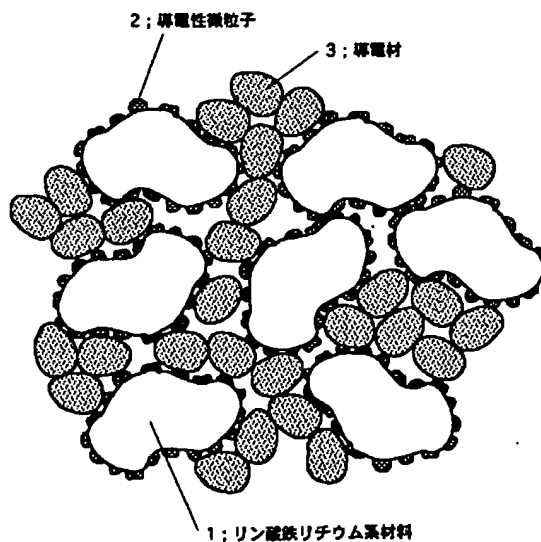
(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池正極活物質およびリチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 安価なリン酸鉄リチウム系材料を正極に用いたリチウム二次電池の、大電流充放電時の充放電容量を高めることにある。

【解決手段】 一般式 $Li_xFe_{1-y}X_yPO_4$ ($0 \leq y \leq 0.3$, $0 < z \leq 1$, X: マグネシウム、コバルト、ニッケル、亜鉛の少なくとも1種類) で与えられるオリビン構造のリン酸鉄リチウム系材料粉末1上に、導電性でなおかつ酸化還元電位がリン酸鉄リチウム系材料のリチウム二次電池正極活物質としての酸化還元電位よりも貴な物質の粉末2を担持する。

【効果】 担持を行わないリン酸鉄リチウム系材料を用いた電池に比べて、充放電容量が大きくなかつ充放電電流を増大させても充放電容量の減少が少ない電池が得られる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式 $Li_zFe_{1-y}X_yPO_4$ ($0 \leq y \leq 0.3$, $0 < z \leq 1$, X: マグネシウム、コバルト、ニッケル、亜鉛の少なくとも1種類) で与えられるオリビン構造のリン酸鉄リチウム系材料粉末上に、導電性で、なおかつ酸化還元電位が、リン酸鉄リチウム系材料のリチウム二次電池正極活物質としての酸化還元電位よりも貴な導電性微粒子を担持したことを特徴とするリチウム二次電池正極活物質。

【請求項2】 前記導電性微粒子が、銀、炭素、白金、パラジウム、金、イリジウム、アルミニウム、チタン、タンタルの少なくとも1種類であることを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池正極活物質。

【請求項3】 請求項1あるいは2記載のリチウム二次電池正極活物質を正極活物質とし、さらにリチウム金属、リチウム合金またはリチウムイオンを吸蔵、放出可能な物質を負極活物質とし、またリチウムイオンが前記リチウム二次電池正極活物質や前記負極活物質と電気化学反応をするための移動を行いうる物質を電解質として含むことを特徴とするリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はリチウム二次電池正極活物質およびリチウム二次電池に関し、特に正極活物質の導電性向上に関わり、電池の大電流での放電特性あるいは充電特性の改善を目指すものである。

【0002】

【従来の技術】 リチウム金属、リチウム合金あるいはリチウムイオンを吸蔵、放出可能な物質を負極活物質とするリチウム二次電池は高い電圧と優れた可逆性を特徴としている。

【0003】 特に正極活物質としてリチウムと遷移金属との複合酸化物を用い、負極活物質として炭素系材料を用いたリチウムイオン二次電池は、従来の鉛二次電池やニッケル-カドミウム二次電池などに比べ軽量で放電容量も大きいことから、携帯電話やノート型パーソナルコンピュータなどの電子機器に広く使用されている。

【0004】 現在一般に用いられているリチウムイオン二次電池の正極活物質としては、主に $LiCoO_2$ が用いられているが、 $LiCoO_2$ の原料であるコバルトは埋蔵量が少なく、しかも限られた地域でしか産出しないため、今後、より一層の需要増加が見込まれるリチウムイオン二次電池の正極活物質としては、価格の面からも原料の安定供給の面からも好ましくない。

【0005】 これに対して、産出量が多く安価な鉄を原料に用いた $LiFePO_4$ あるいは $LiFePO_4$ の鉄の一部を他元素で置換した材料がリチウム二次電池の正極活物質として動作することが特開平9-134724号、特開平9-134725号、特願平11-261394号などにより明らかにされている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、これらのリン酸鉄リチウム系材料は電池充放電時のリチウムの挿入脱離反応が遅く、しかも従来用いられてきた $LiCoO_2$ などのリチウム金属酸化物に比べて電気抵抗が大きいため、大きな電流で充放電を行った場合に抵抗過電圧や活性化過電圧が増大し、電池の電圧が低下してしまうため、十分な充放電容量が得られないという問題がある。

【0007】 この様な問題を解決する方法として、リン酸鉄リチウム系材料の粒子を微細化し、反応が進行する面積を増やすと共に、電流がリン酸鉄リチウム系材料粒子内部を流れる距離を短くすることが考えられる。

【0008】 しかし、リン酸鉄リチウム系材料の微細な粒子は電極作製時に導電材と混合する際に二次凝集を起こしやすい。凝集粒内部ではリン酸鉄リチウム系材料粒子同士が小さな点で接触しているために電気抵抗が非常に大きくなることから、凝集粒中央部の活物質では電池の充放電を行っても反応が起こらず、充放電容量が低下してしまう。

【0009】 従って、本発明は前述した従来の課題を解決するためになされたものであり、その目的は、安価なリン酸鉄リチウム系材料を正極に用いたリチウム二次電池の、大電流充放電時の充放電容量を高めることにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】 この様な目的を達成するために、本発明によるリチウム二次電池正極活物質は、一般式 $Li_zFe_{1-y}X_yPO_4$ ($0 \leq y \leq 0.3$, $0 < z \leq 1$, X: マグネシウム、コバルト、ニッケル、亜鉛の少なくとも1種類) で与えられるオリビン構造のリン酸鉄リチウム系材料粉末上に、導電性でなおかつ酸化還元電位がリン酸鉄リチウム系材料のリチウム二次電池正極活物質としての酸化還元電位よりも貴な物質の粉末を担持することを特徴とするものである。

【0011】 また、本発明によるリチウム二次電池正極活物質は、前記の導電性でなおかつ酸化還元電位がリン酸鉄リチウム系材料のリチウム二次電池正極活物質としての酸化還元電位よりも貴な物質が、銀、炭素、白金、パラジウム、金、イリジウム、アルミニウム、チタン、タンタルの少なくとも1種類であることを特徴とするものである。

【0012】 さらに、本発明によるリチウム二次電池は、上述したリチウム二次電池正極活物質を含み、さらにリチウム金属、リチウム合金またはリチウムイオンを吸蔵、放出可能な物質を負極活物質として、またリチウムイオンが前記正極活物質や前記負極活物質と電気化学反応をするための移動を行いうる物質を電解質として含むことを特徴とするものである。

【0013】 図1は、本発明によるリチウム二次電池に用いられる正極活物質と導電材を混合して作製した正極

の一部を拡大した断面の模式図である。この図より明らかなように、リン酸鉄リチウム系材料粉末1の表面に導電性微粒子2を担持することにより、リン酸鉄リチウム系材料粉末同士が直接接触する部分がほとんど無くなり、リン酸鉄リチウム系材料粉末1の粒径を小さくしても電極作製時に導電材3と混合した際の凝集が起こりにくくなる。

【0014】さらにリン酸鉄リチウム系材料粉末1が凝集した場合にも凝集粒内部に導電性微粒子2による電流の経路が形成されるため、凝集粒内部の電気抵抗が大幅に低減され、電池を大電流で充放電した際にも凝集粒内部の活物質が十分に利用されるようになることから、リン酸鉄リチウム系材料粉末1の凝集による充放電容量の低下が抑止される。

【0015】また、従来のリチウム二次電池正極においては、電気抵抗の大きな活物質粒子同士あるいは活物質粒子と導電材粒子が直接接触していたため、接触面積の小さな部分では大きな抵抗が生じてしまっていたが、本発明の正極活物質では導電性微粒子2同士あるいは導電性微粒子2と導電材3が接触しているため、活物質と導電材3の接触面における抵抗が小さくなるとともに、電池の充放電を繰り返した際の活物質の膨張収縮により、接触面積が変化した場合の抵抗の変化も小さくなり、大電流で充放電を行った場合のエネルギーロスが小さくなるとともに充放電に伴う容量劣化も少なくなる。これらの効果が複合することにより、本発明の正極活物質を用いることによりリン酸鉄リチウム系材料を正極活物質に用いたリチウム二次電池の大電流での充放電時の充放電容量が増加すると考えられる。

【0016】本発明によるリチウム二次電池正極活物質のリン酸鉄リチウム系材料は、一般式 $\text{Li}_z\text{Fe}_{1-y}\text{X}_y\text{PO}_4$ ($0 < z \leq 1$, $0 < y \leq 0.3$) で与えられるオリビン構造のリン酸化合物で、元素Xは該リン酸化合物を構成している状態では、リチウム金属の標準電位に対して3Vから4Vの電位領域で電気化学的に安定な物質である。すなわち、Xはマグネシウム、コバルト、ニッケル、亜鉛の少なくとも1種類である。図2に LiFePO_4 のオリビン構造を示す。黒丸がリチウム原子を、八面体は6個の酸素で囲まれた鉄を、四面体は4個の酸素で囲まれたリンをそれぞれ示している。

【0017】上述の様な一般的にリン酸鉄リチウムと呼ばれている物質は LiFePO_4 ($z=1$, $y=0$) で表され、構造を保ったままでリチウムをこれ以上挿入することはできない。このリン酸鉄リチウム系材料を電池の正極として用いた場合、充電を行うとリチウムが正極から抜けて行き、組成は FePO_4 に近づき (z が小さくなる)、充電した電池を放電すると、電解液中のリチウムが正極中に挿入され、組成が LiFePO_4 ($z=1$) に戻っていく。電池の放電容量や作製を考えると $z=1$ の材料が最も好ましいが、この様に z の値は連続的

に変化するため、不定比な組成である $z=0.9$ などの組成の物質でも、一般的な定比の組成である $z=1$ のリン酸鉄リチウムと同等の機構で動作する電池が作成可能である。このため、上記式中、 z は $0 < z \leq 1$ で示される。

【0018】 LiFePO_4 は、その充電の際にリチウムが脱離するとともに鉄イオンが2価から3価に変化する。リチウムが脱離した結果、その部分の結晶構造(オリビン構造)が不安定になり部分的にリチウムの移動経路が塞がれてしまい、更に内部にあるリチウムが脱離しにくくなる。リン酸化合物を構成している状態でリチウム金属の標準電位に対して3Vから4Vの電位領域で電気化学的に安定な亜鉛等の元素で一部の鉄を置き換えると、充電を行っても亜鉛等の置換した元素は2価のままで酸化されず、置換した元素に隣接するリチウムも脱離せずに結晶内に残る。このため、充電を行っても置換を行った部分は結晶構造が変化しにくく、リチウムの移動経路が確保されるために容量が増大すると共にサイクル安定性を向上させるものと考えられる。しかし、脱離しないリチウムは充放電に関与しないため、このような置換をあまり多く行くと電池の容量が減少してしまう。このため、鉄元素を置換する場合には、容量増加の効果が見られる鉄元素の置換量は30% ($0 \leq y \leq 0.3$) 以下、好ましくは10%~30% ($0.1 \leq y \leq 0.3$)、さらに好ましくは10~20% ($0.1 \leq y \leq 0.2$) であるのがよい。

【0019】本発明においては、リン酸鉄リチウム系材料の表面に前記の導電性でなおかつ酸化還元電位がリン酸鉄リチウム系材料のリチウム二次電池正極活物質としての酸化還元電位よりも貴な(高い)導電性微粒子を付着せしめるものである。これはリチウム二次電池内において導電性微粒子の電気化学反応が起こる電位がリン酸鉄リチウム系材料の酸化還元電位(約3.4V)より低いと、前記導電性微粒子が先に電気化学反応を生じてしまい、酸化による溶解が導電性の低下が起こり、導電性微粒子担持の効果が失われてしまうからである。

【0020】このような導電性微粒子としては、たとえば銀、炭素、白金、パラジウム、金、イリジウム、アルミニウム、チタン、タンタルの少なくとも1種類であるのが好ましい。後述の実施例においては前記導電性微粒子として、金属材料としては銀、パラジウム、白金を、また炭素材料としてはアセチレンブラックを用いたが、この他に金属材料としては金、イリジウム、アルミニウム、チタン、タンタルなどでもよい。また、炭素材料としてはグラファイトやケッチェンブラックでも構わない。

【0021】さらに導電性微粒子の添加量としては、この物質自体が充放電反応に関与しないことから、添加量を増やしすぎるとリン酸鉄リチウム系材料と導電性微粒子を併せた正極活物質全体としての単位重量あるいは単

位体積当りの放電容量が減少するため、10%以下が好ましく、特に2%~6%が好ましい。

【0022】また導電性微粒子の粒径としては、リン酸鉄リチウム系材料粉末の粒径の1/10以下が好ましく、特に1/100以上1/10以下が好ましい。導電性微粒子は電池反応に関与しないため、リン酸鉄リチウム系材料粉末表面に、なるべく少ない重量で、まんべんなく付着せしめるのが好ましい。このため導電性粒子の粒径が大きくなると、前記リン酸鉄リチウム系材料粉末表面に、まんべんなく付着させると、導電性粒子の量が多くなりすぎて、エネルギー密度の低下を招く恐れがあるからである。

【0023】さらに後述の実施例において、正極としてはベレット状に成型したものをを用いたが、N-メチル-2-ピロリドンの様な溶媒に正極活物質とポリフッ化ビニリデンの様なバインダを加えてスラリーを作製し、それを金属箔上に薄く塗布乾燥した塗布電極の様な形状でも構わない。

【0024】また、負極材料としてはリチウム金属を用いたが、他にリチウム合金、黒鉛やコークスなどの炭素系材料、タングステン酸化物、ニオブ酸化物、バナジウム酸化物、スズ酸化物などの金属酸化物、リチウムマンガ窒化物やリチウムコバルト窒化物、リチウム鉄窒化物などのリチウム遷移金属複合窒化物、硫化鉄や硫化モリブデン等の金属カルコゲナイトなどでも構わない。

【0025】さらに電解液としてはエチレンカーボネートとジメチルカーボネートの等積混合溶媒に LiPF_6 を $1\text{mol}/\text{dm}^3$ 濃度に溶解した電解液を用いたが、従来の非水系リチウム二次電池と同様なものも使用可能である。

【0026】例えば溶媒としてはジメトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、エチレンカーボネート、メチルホルメート、ジメチルスルホキシド、プロピレンカーボネート、アセトニトリル、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネートなどを単独で、あるいは2種類以上を混合して使用することが可能である。

【0027】また、溶質としては実施例において用いた LiPF_6 以外にも、例えば、 LiClO_4 、 LiBP_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 等でも構わない。更に、ポリマー電解質、固体電解質、常温熔融塩等も使用可能である。

【0028】また、セパレータや電池ケース等の構造材料等の他の要素についても従来公知の各種材料が使用可能である。さらに電池形状についても実施例においてはコイン型としたが、特に制限されるものではなく、円筒型、角型等の形状でもかまわない。

【0029】

【実施例】以下に、図面を参照して本発明の実施例をより詳細に説明する。なお、本発明は以下の実施例のみに

限定されるものではない。

【0030】

【実施例1】図3は本発明によるリチウム二次電池の一実施例による構成を示した電池断面図である。図3において、4は正極ベレット、5は金属リチウム負極、6はセパレータ、7は正極ケース、8は封口板、9はガスケットである。正極ベレット4に含まれる正極活物質は下記の方法で作製した。

【0031】まず LiFePO_4 を原料である炭酸リチウム(Li_2CO_3)と、シュウ酸鉄2水和物($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)と、リン酸水素二アンモニウム($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)をモル比で0.5:1:1となるように混合して坩堝に入れ、アルゴン雰囲気下で800℃で24時間焼成することにより合成した。

【0032】次いで、水とエタノールを体積比で1:1に混合した溶液中に合成した LiFePO_4 粉末を入れ十分に攪拌し、攪拌を続けながら硝酸銀(AgNO_3)を含まれる銀イオンの重量が LiFePO_4 の重量の5%となるよう秤量して加えた。

【0033】更に攪拌を続けながらアセトアルデヒドを、 AgNO_3 1g当たり20ml加えて LiFePO_4 粉末上に銀を析出させた。これをろ過、乾燥することにより正極活物質を作製した。

【0034】得られた正極活物質のX線回折チャートを図4に示す。 LiFePO_4 のピークに加え、図4中に*で示した金属状態の銀のピークが観察された。また電子顕微鏡観察とEPMA測定により、 LiFePO_4 粉末上に LiFePO_4 粉末の粒径の約1/20の粒径の銀の微粒子が分散担持していることを確認した。

【0035】この正極活物質70重量%と導電材であるアセチレンブラック25重量%及び結着剤であるポリテトラフルオロエチレン5重量%を混練し、粘土状の塊としたものを2軸ローラーで厚さ0.6mm程度に圧延してからポンチで直径15mmの円板状に打ち抜いて正極ベレット4を作製した。

【0036】次にステンレス製の封口板8上に金属リチウム負極5を加圧配置したものをポリプロピレン製ガスケット9の凹部に挿入し、負極の上にポリプロピレン製で微孔性のセパレータ図6、正極ベレット4をこの順序に配置し、電解液として、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートの等積混合溶媒に LiPF_6 を $1\text{mol}/\text{dm}^3$ の濃度に溶解した電解液を適量注入して含浸させた後に、ステンレス製の正極ケース7を被せてかしめることにより、厚さ2mm、直径23mmのコイン型リチウム二次電池を作製した。

【0037】作製した電池の充放電特性を充電終止電圧4.0V、放電終止電圧3.0V、1mA及び電流の大きな5mAの定電流という条件で充放電を行うことにより評価した。

【0038】5mAの電流で放電した際の電圧曲線を図

5に示す。電圧曲線は、既に知られている導電性の微粒子を担持していないリン酸鉄リチウムを正極に、リチウム金属を負極に用いた電池を小さな電流で充放電した際の電圧とほぼ同一であり、鉄イオンの酸化還元により充放電が行われ、担持した導電性材料の酸化還元は起こっていないことが確認された。

【0039】放電容量は、電流1mAの場合が5.6mAh、電流5mAの場合が4.3mAhであった。それぞれの電流値で充放電試験を行った際の放電容量を表1に示す。

【0040】

【表1】

実施例及び比較例に示した電池の放電電圧と放電容量

実施例及び比較例	1mA放電時の放電容量 (mAh)	5mA放電時の放電容量 (mAh)
実施例1	5.6	4.3
比較例1	5.2	3.6
実施例2	5.7	4.4
実施例3	5.4	4.0
実施例4	5.5	4.1

【0041】

【比較例1】導電性物質の担持処理を行わない正極活物質である LiFePO_4 を下記の方法で作製した。

【0042】まず原料である炭酸リチウム(Li_2CO_3)と、シュウ酸鉄2水和物($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)と、リン酸水素二アンモニウム($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)をモル比で0.5:1:1となるように混合して坩堝に入れ、アルゴン雰囲気下で800℃で24時間焼成することにより作製した。

【0043】得られた正極活物質を用いて実施例1と同一の方法により正極ペレット及びコイン型電池を作製した。

【0044】実施例1と同一の条件で充放電特性を評価したところ、放電容量は、電流1mAの場合が5.2mAh、電流5mAの場合が3.6mAhであり、いずれの場合も実施例1より小さな放電容量しか得られず、特に5mAの定電流で試験した場合の容量の低下が大きかった。

【0045】5mAの電流で放電した際の電圧曲線を実施例1の曲線と併せて図4に示す。また、それぞれの電流値で充放電試験を行った際の放電容量を実施例1の値と併せて表1に示す。

【0046】

【実施例2】正極ペレットに含まれる正極活物質を下記の方法で作製した。

【0047】まず原料である炭酸リチウム(Li_2CO_3)と、シュウ酸鉄2水和物($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)と、リン酸水素二アンモニウム($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)をモル比で0.5:1:1となるように混合して坩堝に入れ、アルゴン雰囲気下で350℃で5時間焼成した。

【0048】次いで、アセチレンブラック(電気化学工業製)を原料1kg当たり10g加え、十分に混合した後、アルゴン雰囲気下で800℃で24時間焼成するこ

とにより作製した。

【0049】得られた正極活物質を用いて実施例1と同一の方法により正極ペレット及びコイン型電池を作製した。

【0050】実施例1と同一の条件で充放電特性を評価したところ、放電容量は、電流1mAの場合が5.7mAh、電流5mAの場合が4.4mAhであり、いずれの場合も比較例1より大きな放電容量が得られた。

【0051】それぞれの電流値で充放電試験を行った際の放電容量を実施例1及び比較例1の値と併せて表1に示す。

【0052】

【実施例3】正極ペレットに含まれる正極活物質を下記の方法で作製した。

【0053】まず LiFePO_4 を原料である炭酸リチウム(Li_2CO_3)と、シュウ酸鉄2水和物($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)とリン酸水素二アンモニウム($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)をモル比で0.5:1:1となるように混合して坩堝に入れ、アルゴン雰囲気下で800℃で24時間焼成することにより合成した。

【0054】次いで、酢酸パラジウム($\text{Pd}(\text{OOCCH}_3)_2$)のアセトニトリル溶液中に合成した LiFePO_4 を粉砕した後に加えて十分に攪拌した後、ろ過、乾燥し、 LiFePO_4 粉末上に $\text{Pd}(\text{OOCCH}_3)_2$ を付着させた。

【0055】これをアルゴン雰囲気下で250℃で5時間焼成し、 $\text{Pd}(\text{OOCCH}_3)_2$ を熱分解することで LiFePO_4 粉末上にパラジウムを担持することにより正極活物質を作製した。

【0056】得られた正極活物質を用いて実施例1と同一の方法によりコイン型電池を作製した。

【0057】実施例1と同一の条件で充放電特性を評価したところ、放電容量は、電流1mAの場合が5.4m

Ah、電流5mAの場合が4.0mAhであり、いずれの場合も比較例1より大きな放電容量が得られた。

【0058】それぞれの電流値で充放電試験を行った際の放電容量を実施例1、2及び比較例1の値と併せて表1に示す。

【0059】

【実施例4】正極ペレットに含まれる正極活物質を下記の方法で作製した。

【0060】まず原料である水酸化リチウム1水和物($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$)と、シュウ酸鉄2水和物($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)と、リン酸水素二アンモニウム($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)をモル比で1:1:1となるように混合して坩堝に入れ、アルゴン雰囲気下で800℃で24時間焼成し LiFePO_4 を合成した。

【0061】次いで、得られた LiFePO_4 粉末に LiFePO_4 100g当たり6gの白金粉末(300メッシュ)を加え、乳鉢で混合した後に瑪瑙製遊星ボールミルに入れ、20分間粉碎混合して LiFePO_4 粉末上に白金の微粒子を分散担持した。

【0062】得られた正極活物質を用いて実施例1と同一の方法によりコイン型電池を作製した。

【0063】実施例1と同一の条件で充放電特性を評価したところ、放電容量は、電流1mAの場合が5.5mAh、電流5mAの場合が4.1mAhであった。それぞれの電流値で充放電試験を行った際の放電容量を実施例1から3及び比較例1の値と併せて表1に示す。

【0064】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によるリチウム二次電池によれば、正極活物質として、リン酸鉄リ

チウム系材料粉末上に導電性を有する微粒子を担持した物質を用いることにより、担持を行わないリン酸鉄リチウム系材料を用いた電池に比べて、充放電容量が大きくなかつ充放電電流を増大させても充放電容量の減少が少ない電池が得られることを見いだした。

【0065】従って経済的に優れて、なおかつ電池特性の良好なりチウム二次電池の実現が可能となった。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明によるリチウム二次電池正極活物質と導電材を混合して作製した正極の一部を拡大した断面模式図。

【図2】オリビン構造を示す模式図。

【図3】本発明によるリチウム二次電池の一実施例による構成を示した断面図。

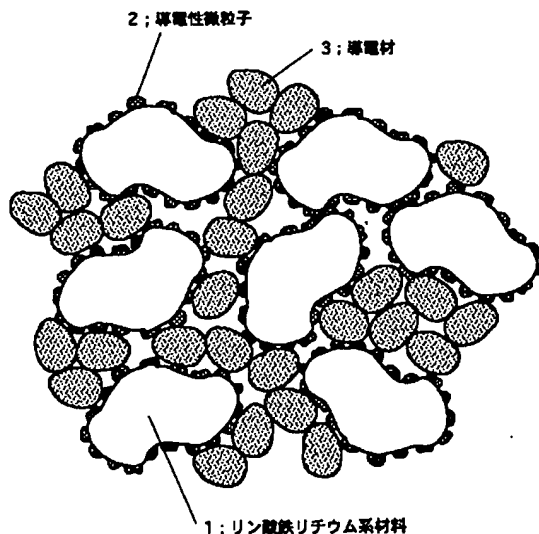
【図4】本発明のリチウム二次電池の実施例1において正極活物質として用いた、銀微粒子を表面に担持した LiFePO_4 のX線回折パターンを示す図。

【図5】本発明のリチウム二次電池の実施例1及び比較例1における電池の放電曲線を示す図。

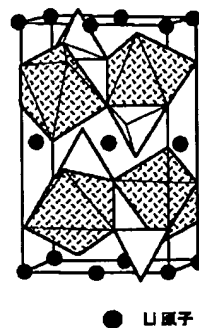
【符号の説明】

- 1 リン酸鉄リチウム系材料粉末
- 2 導電性微粒子
- 3 導電材
- 4 正極ペレット
- 5 金属リチウム負極
- 6 セパレータ
- 7 正極ケース
- 8 封口板
- 9 ガasket

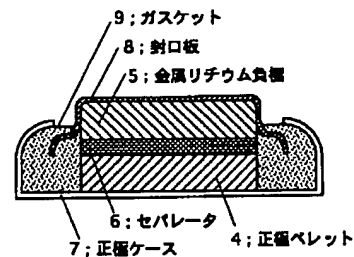
【図1】



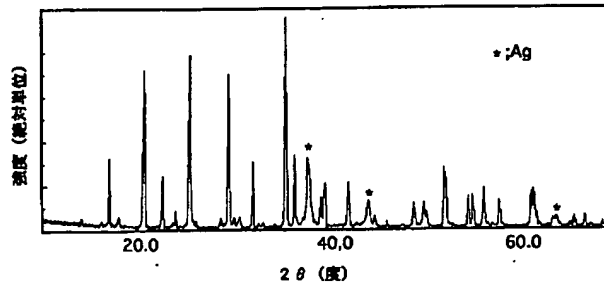
【図2】



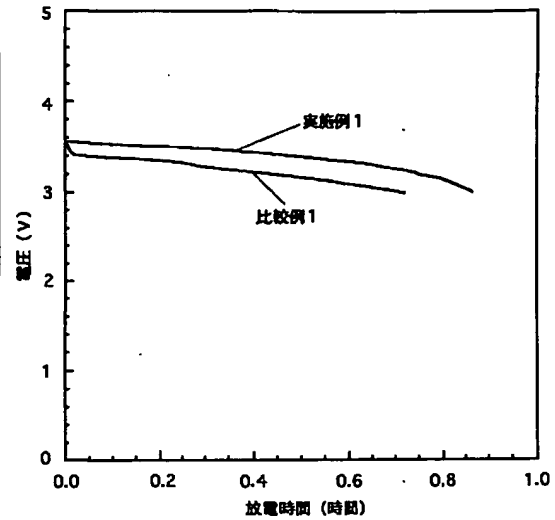
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 武井 弘次
東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日
本電信電話株式会社内

(72)発明者 櫻井 庸司
東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日
本電信電話株式会社内

Fターム(参考) 5H003 AA01 AA02 BB02 BB04 BB05
BB06 BB14 BB15 BC01 BC05
BD00 BD03

5H029 AJ02 AJ03 AK03 AL01 AL02
AL03 AL06 AL07 AL12 AM02
AM03 AM07 BJ02 BJ03 CJ22
DJ08 DJ16 EJ01 EJ04 HJ02
HJ18

L17 ANSWER 1 OF 1 CA COPYRIGHT 2001 ACS

ACCESSION NUMBER: 134:298399 CA

TITLE: Cathode active mass containing lithium iron phosphate and secondary lithium battery using it

INVENTOR(S): Takahashi, Masaya; Tobishima, Shinichi; Takei, Koji; Sakurai, Yoji

PATENT ASSIGNEE(S): Nippon Telegraph and Telephone Corp., Japan

SOURCE: Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 7 pp.

CODEN: JKXXAF

DOCUMENT TYPE: Patent

LANGUAGE: Japanese

INT. PATENT CLASSIF.:

MAIN: H01M004-58

SECONDARY: H01M010-40

CLASSIFICATION: 52-2 (Electrochemical, Radiational, and Thermal Energy

Technology)

FAMILY ACC. NUM. COUNT: 1

PATENT INFORMATION:

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
JP 2001110414	A2	20010420	JP 1999-282445	19991004 <--

ABSTRACT:

The cathode mass comprises olivine-structure Li Fe phosphate powder represented as $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-y}\text{X}_y\text{PO}_4$ ($y = 0-0.3$; $0 < z \leq 1$; $X = \text{Mg, Co, Ni, and/or Zn}$) carrying a conductive powder having redox potential higher than the phosphate powder. The title battery is equipped with a cathode contg. the above active mass, a Li or Li alloy anode or a Li-intercalating anode, and an electrolyte. The battery is obtained at low cost and provides high charging-discharging capacity with large current.

SUPPL. TERM: lithium iron phosphate cathode conductive powder battery

INDEX TERM: Battery cathodes
(cathode contg. lithium iron phosphate powder carrying conductive powder for lithium battery)

INDEX TERM: Carbon black, uses
ROLE: DEV (Device component use); USES (Uses)
(cathode contg. lithium iron phosphate powder carrying conductive powder for lithium battery)

INDEX TERM: Secondary batteries
(lithium; cathode contg. lithium iron phosphate powder carrying conductive powder for lithium battery)

INDEX TERM: Lithium alloy, base
ROLE: DEV (Device component use); USES (Uses)
(anode; cathode contg. lithium iron phosphate powder carrying conductive powder for lithium battery)

INDEX TERM:

7439-93-2, Lithium, uses

ROLE: DEV (Device component use); USES (Uses)

(anode; cathode contg. lithium iron phosphate powder
carrying conductive powder for lithium battery)

INDEX TERM:

7429-90-5, Aluminum, uses 7439-88-5, Iridium, uses

7440-05-3, Palladium, uses 7440-06-4, Platinum, uses

7440-22-4, Silver, uses 7440-25-7, Tantalum, uses

7440-32-6, Titanium, uses 7440-57-5, Gold, uses

15365-14-7, Iron lithium phosphate (FeLiPO_4)

ROLE: DEV (Device component use); USES (Uses)

(cathode contg. lithium iron phosphate powder carrying
conductive powder for lithium battery)

INDEX TERM:

7439-95-4, Magnesium, uses 7440-02-0, Nickel, uses

7440-48-4, Cobalt, uses 7440-66-6, Zinc, uses

ROLE: DEV (Device component use); USES (Uses)

(lithium iron phosphate contg.; cathode contg. lithium
iron phosphate powder carrying conductive powder for
lithium battery)